

明 細 書

吸水性樹脂の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどの衛生材料、特に紙おむつに好適に使用しうる吸水性樹脂の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来、吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、ケーブル用止水材等の工業材料に幅広く用いられている。吸水性樹脂としては、例えば、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸部分中和物等が知られている。
- [0003] 近年、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料は、使用時の快適性の観点から、吸収体を薄型化にする傾向がある。吸収体を薄型化させる場合、吸収体中の吸水性樹脂の比率が増大するため、体液等を吸収した際に吸水性樹脂同士がゲルブロッキングを起こしやすくなる。したがって、吸水性樹脂同士のゲルブロッキングを抑制するために、吸水性樹脂の加圧下での吸水量が高いことが要求されている。しかしながら、加圧下での吸水量を多くするためには、一般に吸水性樹脂の架橋密度を高くする必要があり、その結果、吸水性樹脂の保水量が低下するという問題がある。その一方で、体液等の漏れを防止するために、吸水速度が早い吸水性樹脂が求められている。また、衛生材料を長時間使用したときの快適さを維持させるために、溶解分の少ない吸水性樹脂が求められている。
- [0004] 衛生材料に用いられる吸水性樹脂の製造方法としては、特定の高分子保護コロイドおよび界面活性剤を特定量で用いて逆相懸濁重合を行う方法(特許文献1参照)、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う方法(特許文献2参照)、 β -1, 3-グルカン類の存在下で逆相懸濁重合を行い、得られた吸水性樹脂に架橋剤を添加し、架橋反応を行う方法(特許文献3参照)、重合開始剤として過硫酸塩を特定量で用いて逆

相懸濁重合を行う方法(特許文献4参照)、亜リン酸および／またはその塩の存在下で水溶液重合を行い、吸水性樹脂の前駆体を製造した後、該吸水性樹脂の前駆体と表面架橋剤とを混合し、加熱する方法(特許文献5参照)等が知られている。しかしながら、これらの方法で得られた吸水性樹脂は、保水量および加圧下での吸水量が多いとともに、吸水速度が早く、溶解分が少ないなどの要求される性能を十分に満足するものではなく、さらなる改良の余地がある。

特許文献1:特開平6-345819号公報

特許文献2:特開平3-227301号公報

特許文献3:特開平8-120013号公報

特許文献4:特開平6-287233号公報

特許文献5:特開平9-124710号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少なく、衛生材料に好適に使用しうる吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] すなわち、本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてリン化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法に関する。

発明の効果

- [0007] 本発明の製造方法によれば、保水量および加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ない吸水性樹脂が得られる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図1は、加圧下での生理食塩水の吸水量を測定する際に用いられる測定装置Xの概略説明図である。

符号の説明

[0009] X 測定装置

- 1 天秤
- 2 ボトル
- 3 空気吸入管
- 4 導管
- 5 ガラスフィルタ
- 6 測定部
- 7 コンピュータ
- 8 生理食塩水
- 9 吸水性樹脂
- 60 円筒
- 61 ナイロンメッシュ
- 62 重り

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の吸水性樹脂の製造方法では、まず、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液、界面活性剤および／または高分子保護コロイド、水溶性ラジカル重合開始剤および炭化水素系溶媒を混合し、攪拌下で加熱し、油中水系で1段目の逆相懸濁重合反応を行う。

[0011] 水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸〔「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩；(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのノニオン性不飽和単量体；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有不飽和単量体またはその四級化物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。なお、アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。

- [0012] 水溶性エチレン性不飽和単量体のうち好ましいものとしては、工業的に入手が容易である観点から、(メタ)アクリル酸またはそのアルカリ金属塩、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN, N-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。さらに好ましいものとしては、経済的な観点から、(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ金属塩が挙げられる。
- [0013] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液で用いることができる。水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、15重量%一飽和濃度であることが好ましい。
- [0014] 水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液は、用いられる水溶性エチレン性単量体が酸基を含む場合、その酸基をアルカリ金属によって中和してもよい。前記アルカリ金属による中和度は、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高くし、吸水速度を早め、余剰のアルカリ金属の存在により安全性などに問題が生じないようにする観点から、中和前の水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の10〜100モル%であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。これらの中では、ナトリウムおよびカリウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。
- [0015] 界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのノニオン系界面活性剤;脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中では、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルが好ましい。
- [0016] 高分子保護コロイドとしては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー)などが挙げられる。
- [0017] 界面活性剤および/または高分子保護コロイドの量は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液100重量部に対して、0.1〜5重量部が好ましく、0.2〜3重量部がより好ましい。

- [0018] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩；tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物；過酸化水素；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩などのアゾ化合物などが挙げられる。これらの中では、入手が容易で保存安定性が良好である観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化ベンゾイルおよび2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩が好ましい。なお、水溶性ラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩などと併用してレドックス系重合開始剤として用いることができる。
- [0019] 水溶性ラジカル重合開始剤の量は、重合反応の時間を短縮し、急激な重合反応を防ぐ観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.00005〜0.01モルが好ましい。
- [0020] 炭化水素系溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの中では、工業的に入手が容易で、品質が安定し、かつ安価である観点から、n-ヘキサン、n-ヘプタンおよびシクロヘキサンが好ましい。
- [0021] 炭化水素系溶媒の量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすくする観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部に対して、50〜600重量部が好ましく、80〜550重量部がより好ましい。
- [0022] 本発明においては、前記重合反応を架橋剤の存在下に行うことが好ましい。架橋剤としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合の双方を意味する。以下同じ〕、(ポリ)プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、(ポリ)グリセリンなどのジオール、トリオールなどのポリオール類；前記ジオール、トリオールまたはポリオール類と(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N-メチレンビスアクリルアミドなどのビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネート、ヘキ

サメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類;アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N, N', N''-トリアリルイソシアネート、ジビニルベンゼンなどの重合性不飽和基を2個以上有する化合物;(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル化合物;エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリン化合物;2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などの反応性官能基を2個以上有する化合物;3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノールなどのオキセタン化合物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

- [0023] 架橋剤の量は、得られる重合体が適度に架橋されていることにより、重合体の水溶性が抑制され、十分な吸水性を示すようにするために、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.000001〜0.001モルであることが好ましい。
- [0024] 重合反応の際の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、生産性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行う観点から、20〜110℃が好ましく、40〜80℃がより好ましい。反応時間は、通常、0.5〜4時間である。
- [0025] かくして、1段目の逆相懸濁重合が行われる。
- 次に、1段目の逆相懸濁重合によって得られた反応混合物は、2段目以降の逆相懸濁重合に供される。なお、本発明においては、逆相懸濁重合は、2段以上の多段で行われるが、その段数は、生産性を高める観点から、2〜3段であることが好ましい。
- [0026] 本発明の最大の特徴は、2段目以降の少なくとも1つの段階で、逆相懸濁重合をリン化合物の存在下で行う点にある。本発明においては、1段目ではリン化合物を存在させることなく、2段目以降の少なくとも1つの段階においてのみ、逆相懸濁重合をリン化合物の存在下で行うことが好ましい。2段目以降の逆相懸濁重合をリン化合物の

存在下で行う方法には、特に限定がない。2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法の一例として、1段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を添加して混合し、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法が挙げられる。

[0027] その際、リン化合物は、2段目以降の逆相懸濁重合を行う際に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に添加してもよく、あるいは1段目以降の逆相懸濁重合によって得られた反応混合物を冷却した後に添加してもよい。

[0028] リン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、亜リン酸または亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二カリウム、亜リン酸二アンモニウムなどの亜リン酸の正塩、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸水素アンモニウムなどの亜リン酸の酸性塩などの亜リン酸化合物；リン酸あるいはリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウムなどのリン酸の正塩、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二アンモニウムなどのリン酸の酸性塩などのリン酸化合物；次亜リン酸あるいは次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウムなどの次亜リン酸塩などの次亜リン酸化合物；ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸およびそれらの塩；リン酸トリメチル、ニトリロトリメチレントリホスホン酸などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、リン化合物として、その水和物を用いてもよい。リン化合物の中では、添加することによって発現される効果が高いことから、亜リン酸化合物、リン酸化合物および次亜リン酸化合物が好ましく、亜リン酸二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよび次亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

[0029] リン化合物の量は、2段目以降の逆相懸濁重合において、リン化合物を添加して重合反応を行う段階で、当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.00001〜0.05モル、好ましくは0.00005〜0.02モル、さらに好ましくは0.0001〜0.01モルであることが望ましい。リン化合物の量は、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.00001モル未満の場合、リン化合物を添加する効果が十分に得られなくなる傾向があり、また、0.05モルを超える場合、重合速度

が遅くなったり、溶解分が多くなる傾向がある。

[0030] 本発明においては、得られた吸水性樹脂と、カルボキシル基との反応性を有する官能基を2個以上含有する後架橋剤とを反応させる後架橋処理を行うことが好ましい。

[0031] 後架橋剤は、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応し得るものであればよい。後架橋剤の代表例としては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、(ポリ)グリセリンなどのジオール、トリオールおよびポリオール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリン化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などの反応性官能基を2個以上有する化合物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0032] 後架橋剤の量は、後架橋剤の種類によって異なるので一概には決定することができないが、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量1モルあたり、0.00001〜0.01モル、好ましくは0.00005〜0.005モル、さらに好ましくは、0.0001〜0.002モルであることが望ましい。後架橋剤の使用量が0.00001モルより少ない場合、吸水性樹脂の架橋密度を十分に高めることができなくなる傾向があり、0.01モルを超える場合、架橋剤量が過剰となるため、未反応の架橋剤が残存する傾向がある。

後架橋剤の添加時期は、単量体の重合反応終了後であればよく、特に限定されない。

[0033] 吸水性樹脂と後架橋剤との混合は、水の存在下で行うことが好ましい。吸水性樹脂と後架橋剤とを混合する際の水の量は、吸水性樹脂の種類、その粒度や含水率によって異なるが、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対して、5〜300重量部、好ましくは10〜100重量部、さらに好ましくは10〜

50重量部であることが望ましい。重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対する水の量が5重量部よりも少ない場合、架橋反応が進行しにくくなる傾向があり、300重量部を超える場合、乾燥時間が長くなり、経済的でなくなる傾向がある。なお、本発明における水の量とは、重合反応の際に含まれる水と後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水の合計量を意味する。

- [0034] 後架橋処理が終了した後には、水および炭化水素系溶媒を蒸留により留去することにより、吸水性樹脂の乾燥品を得ることができる。

実施例

- [0035] 次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0036] 実施例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340g、ショ糖脂肪酸エステル〔三菱化学(株)製、商品名:S-370〕0.92gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

- [0037] これとは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92g(1.02モル)を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2g(0.77モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和した。さらに、水50.2g、過硫酸カリウム0.11g(0.00041モル)およびエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg(0.000047モル)を添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

- [0038] この1段目重合用の単量体水溶液の全量を前記丸底フラスコ内に攪拌下で加えて分散させ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、内容液の液温を70℃に昇温させた。浴温を70℃に保持しながら重合反応を1時間行った後、得られたスラリー状の反応混合物を室温まで冷却した。

- [0039] これとは別の500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1g(1.32モル)を加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2g(0.99モル)を滴下し、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.1

4g(0.00052モル)および亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.54g(0.0025モル)を添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

[0040] この2段目重合用の単量体水溶液の全量を前記で得られた反応混合物に添加した後、再び系内を窒素ガスで十分に置換した後、液温を70℃に昇温させた。浴温を70℃に保持しながら2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、120℃の油浴で系内を加熱し、共沸蒸留により水261gを系外に留去した。このときの反応系内の水の残存量は56gであった。

[0041] 次に、2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液7.81g(0.00090モル)をフラスコ内に添加、混合した後架橋処理を行い、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、質量平均粒子径が380 μ mの吸水性樹脂223.1gを得た。

[0042] 実施例2

実施例1において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物の量を0.36g(0.0017モル)に変更した以外は、実施例1と同様にして、質量平均粒子径が370 μ mの吸水性樹脂222.5gを得た。

[0043] 実施例3

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340g、ショ糖脂肪酸エステル〔三菱化学(株)製、商品名:S-370〕0.92gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

[0044] これとは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92g(1.02モル)を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2g(0.77モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和した。さらに、水50.2g、過硫酸カリウム0.11g(0.00041モル)およびエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg(0.000047モル)を添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

[0045] この1段目重合用の単量体水溶液の全量を前記丸底フラスコに攪拌下で加えて分散させ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、液温を70℃に昇温させた。浴温を70

℃に保持しながら重合反応を1時間行った後、得られたスラリー状の反応混合物を室温まで冷却した。

[0046] これとは別の500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1g(1.32モル)を加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2g(0.99モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.14g(0.00052モル)および亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.77g(0.0036モル)を添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

[0047] この2段目重合用の単量体水溶液の全量を前記スラリー状の反応混合物に添加した後、再び系内を窒素ガスで十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、120℃の油浴で加熱し、共沸蒸留により水257gを系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は61gであった。

[0048] 次に、2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液7.81g(0.00090モル)を添加、混合した後架橋処理を行い、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、質量平均粒子径が370 μ mの吸水性樹脂224.5gを得た。

[0049] 実施例4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340gおよびショ糖脂肪酸エステル〔三菱化学(株)製、商品名:S-370〕0.92gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

[0050] これとは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92g(1.02モル)を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2g(0.76モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和した。さらに、水50.2g、過硫酸カリウム0.11g(0.00041モル)およびエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg(0.000048モル)を添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

[0051] この1段目重合用の単量体水溶液の全量を前記の五つ口円筒型丸底フラスコに攪拌下で加えて分散させ、系内を窒素ガスで十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った後、スラリー状の反応混合物を室温まで冷却し

た。

[0052] これとは別の500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1g(1.32モル)を加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2g(0.99モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.14g(0.00052モル)、エチレングリコールジグリシジルエーテル10.7mg(0.000062モル)および亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.54g(0.0025モル)を添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

[0053] この2段目重合用の単量体水溶液の全量を前記スラリー状の反応混合物に添加した後、再び系内を窒素ガスで十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、120℃の油浴で加熱し、共沸蒸留により水263gを系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は54gであった。

[0054] 次に、2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液7.81g(0.00090モル)を添加、混合した後架橋処理を行い、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、質量平均粒子径が382 μ mの吸水性樹脂222.5gを得た。

[0055] 実施例5

実施例1において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.54g(0.0025モル)に代えてリン酸二水素ナトリウム・二水和物1.19g(0.0076モル)を用いた以外は、実施例1と同様にして、質量平均粒子径が385 μ mの吸水性樹脂221.7gを得た。

[0056] 実施例6

実施例1において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.54g(0.0025モル)に代えて次亜リン酸ナトリウム・一水和物0.018g(0.00017モル)を用いた以外は、実施例1と同様にして、質量平均粒子径が375 μ mの吸水性樹脂221.8gを得た。

[0057] 比較例1

実施例1において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、質量平均粒子径380 μ mの吸水性樹脂220.9gを得た。

[0058] 比較例2

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340g、ショ糖脂肪酸エステル〔三菱

化学(株)製、商品名:S-370]0.92gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

[0059] これとは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92g(1.02モル)を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2g(0.76モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和した。さらに、水50.2g、過硫酸カリウム0.11g(0.00041モル)、エチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg(0.000048モル)および亜リン酸二ナトリウム・五水和物0.41g(0.0019モル)を添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

[0060] この1段目重合用の単量体水溶液の全量を前記の五つ口円筒型丸底フラスコに攪拌下で加えて分散させ、系内を窒素ガスで十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った後、スラリー状の反応混合物を室温まで冷却した。

[0061] これとは別の500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1g(1.32モル)を加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2g(0.99モル)を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4gおよび過硫酸カリウム0.14g(0.00052モル)を添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

[0062] この2段目重合用の単量体水溶液の全量を前記スラリー状の反応混合物に添加した後、再び系内を窒素ガスで十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、120℃の油浴で加熱し、共沸蒸留により水257gを系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は61gであった。

[0063] 次に、2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液7.81g(0.00090モル)を添加、混合した後架橋処理を行い、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、質量平均粒子径が380 μ mの吸水性樹脂223.5gを得た。

[0064] 各実施例および各比較例で得られた吸水性樹脂の評価を以下の方法により行った。以下の項目(1)～(5)の評価結果を表1に示す。

[0065] (1)生理食塩水保水量

吸水性樹脂2.0gを、綿袋(メンブロード60番、横100mm×縦200mm)中に計り

取り、500mL容のビーカー中に入れた。綿袋内に生理食塩水500gを一度に注ぎ込み、吸水性樹脂のママコが発生しないように食塩水を分散させた。綿袋の上部を輪ゴムで縛り、1時間放置して、吸水性樹脂を十分に膨潤させた。遠心力が167Gとなるように設定した脱水機〔国産遠心機(株)製、品番:H-122〕を用いて綿袋を1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の重量 W_a (g)を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時空重量 W_b (g)を測定した後、生理食塩水保水量を式:

$$\text{生理食塩水保水量(g/g)} = [W_a - W_b] \text{ (g)} / \text{吸水性樹脂の重量(g)}$$

により算出した。

[0066] (2)加圧下での生理食塩水吸水量(1960Pa)

吸水性樹脂の1960Paの加圧下での生理食塩水の吸水量は、図1に示す測定装置Xを用いて測定した。

[0067] 図1に示した測定装置Xは、天秤1と、この天秤1上に置かれたボトル2と、空気吸入管3と、導管4と、ガラスフィルタ5と、このガラスフィルタ5上に置かれた測定部6とからなる。

[0068] 天秤1は、コンピュータ7に連結され、秒単位また分単位でその重量変化を記録することができるようになっている。ボトル2は、その内部に生理食塩水を保持するものであり、その頂部の開口部に空気吸入管3が入れられている一方、胴体部に導管4が取り付けられている。空気吸入管3の下端部は、生理食塩水8中に没している。ガラスフィルタ5の直径は、25mmである。ガラスフィルタ5としては、日本理化学機械(株)製のガラスフィルタNo. 1(孔径100〜160 μ m)を用いた。

[0069] ボトル2およびガラスフィルタ5は、導管4によって互いに連通されている。また、ガラスフィルタ5は、空気吸入管3の下端に対して僅かに高い位置に固定されている。測定部6は、円筒60と、この円筒60の底部に貼着されたナイロンメッシュ61と、重さが62.8gの重り62とを有している。円筒60の内径は、20mmである。ナイロンメッシュ61は、200メッシュ(篩の目開き:75 μ m)に形成されている。そして、ナイロンメッシュ61上に所定量の吸水性樹脂9が均一に撒布されるようになっている。重り62は、吸水性樹脂9上に置かれ、吸水性樹脂9に対して1960Paの圧力を加えることができるように

なっている。

[0070] このような構成の測定装置Xでは、まずボトル2に所定量の生理食塩水および空気吸入管3を入れて測定の準備を行う。次いで、円筒60のナイロンメッシュ61上に0.1 gの吸水性樹脂9を均一に撒布して、この吸水性樹脂9上に重り62を置く。測定部6は、その中心部がガラスフィルタ5の中心部に一致するようにしてガラスフィルタ5上に置く。

[0071] 一方、電子天秤1に連結されているコンピュータ7を起動し、吸水し始めた時点から継続的にボトル2内の生理食塩水の減少重量(吸水性樹脂9が吸水した生理食塩水の重量) W_j (g)を、天秤1から得られる値に基づいて、分単位好ましくは秒単位にてコンピュータ7に記録する。吸水開始から60分間経過後における吸水性樹脂9の加圧下での生理食塩水の吸水量は、60分後の重量 W_c (g)を吸水性樹脂9の重量(0.1 g)で除することにより算出した。

[0072] (3)加圧下での生理食塩水の吸水量(3920Pa)

吸水性樹脂の3920Paの加圧下での生理食塩水の吸水量は、前記(2)の測定方法において、重り62を62.8gから125.6gに変更した以外は、前記(2)と同様の測定を行い、3920Paの加圧下での生理食塩水の吸水量を求めた。

[0073] (4)吸水速度

100mL容のビーカーに、23〜26℃の温度の生理食塩水 50 ± 0.01 gを量り取り、マグネチックスターラーバー(8mm ϕ × 30mmのリングなし)を投入し、マグネチックスターラー〔イウチ(luchi)社製、品番:HS-30D〕の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600ppmで回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0074] 次に、吸水性樹脂をJIS-Z8801(1982)に対応の標準ふるい2種(篩の目開き: $500 \mu\text{m}$ または $300 \mu\text{m}$)で分級し、粒度調整($500 \mu\text{m}$ 以下、 $300 \mu\text{m}$ 以上)したもの 1.0 ± 0.002 gを、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み、流し込んだ時点から渦が収束した時点までの時間(秒)をストップウォッチで測定し、吸水速度とした。

[0075] (5) 溶解分

500mL容のビーカーに、生理食塩水 500 ± 0.1 gを量り取り、マグネチックスターラーバー(8mm ϕ \times 30mmのリングなし)を投入し、マグネチックスターラー〔イウチ(Iuchi)社製、品番:HS-30D〕の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600rpmで回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0076] 次に、吸水性樹脂をJIS-Z8801-1982対応の標準ふるい2種(目開き500 μ m、300 μ m)で分級、粒度調整(500 μ m以下、300 μ m以上)したもの 2.0 ± 0.002 gを、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み分散させ、3時間攪拌した。3時間攪拌後の吸水性樹脂分散水を、標準ふるい(目開き75 μ m)で濾過し、得られた濾液をさらに桐山式ロート(濾紙No. 6)を用い吸引濾過した。

[0077] 得られた濾液を恒量化した100mL容のビーカーに 80 ± 0.1 g量りとり、140℃の熱風乾燥機〔アドバンテック(ADVANTEC)社製〕で恒量になるまで乾燥させ、濾液固形分の重量 W_d (g)を測定した。

[0078] 一方、吸水性樹脂を用いずに上記操作と同様に行ない、濾液固形分の重量 W_e (g)測定し、式:

$$\text{溶解分(重量\%)} = [(W_d - W_e) \times (500 / 80)] / 2 \times 100$$

に基づいて、溶解分を算出した。

[0079] (6) 質量平均粒子径

吸水性樹脂100gを秤量し、これをJIS-Z8801(1982)に対応の8つの標準篩(篩の目開き:850 μ m、500 μ m、355 μ m、300 μ m、250 μ m、180 μ m、106 μ m、底容器の順番に積み重ねた)の一番上の篩に入れ、ロータップ式篩振動器を用いて10分間振動させて篩い分けした後に篩ごとに秤量し、その結果に基づいて積算質量が50%になる粒子径を式:

$$[\text{質量平均粒子径}] = [(50 - a) / (d - a)] \times (c - b) + b$$

(式中、aは、粒度分布の粗い方から順次質量を積算し、積算質量が50質量%未満であり、かつ50質量%に最も近い点の積算値を求めた場合の当該積算値(g)、bは、当該積算値を求めたときの篩目開き(μ m)、dは、粒度分布の粗い方から順次質

量を積算し、積算質量が50質量%以上であり、かつ50質量%に最も近い点の積算値を求めた場合の当該積算値(g)、cは、当該積算値を求めたときの篩目開き(μm)である)

により算出した。

[0080] [表1]

実施例・ 比較例 番号	生理食塩水 の保水量 (g/g)	加圧下での生理食塩水の吸水量 (g/g)		吸水速度 (秒)	溶解分 (重量%)
		1960Pa	3920Pa		
実施例 1	47	37	23	41	16
実施例 2	44	38	25	38	15
実施例 3	48	37	22	36	20
実施例 4	43	37	24	39	17
実施例 5	46	36	23	41	18
実施例 6	47	38	22	39	19
比較例 1	39	31	17	47	21
比較例 2	46	36	23	70	35

[0081] 表1に示された結果から、各実施例で得られた吸水性樹脂は、生理食塩水の保水量、加圧下での生理食塩水の吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ないことがわかる。

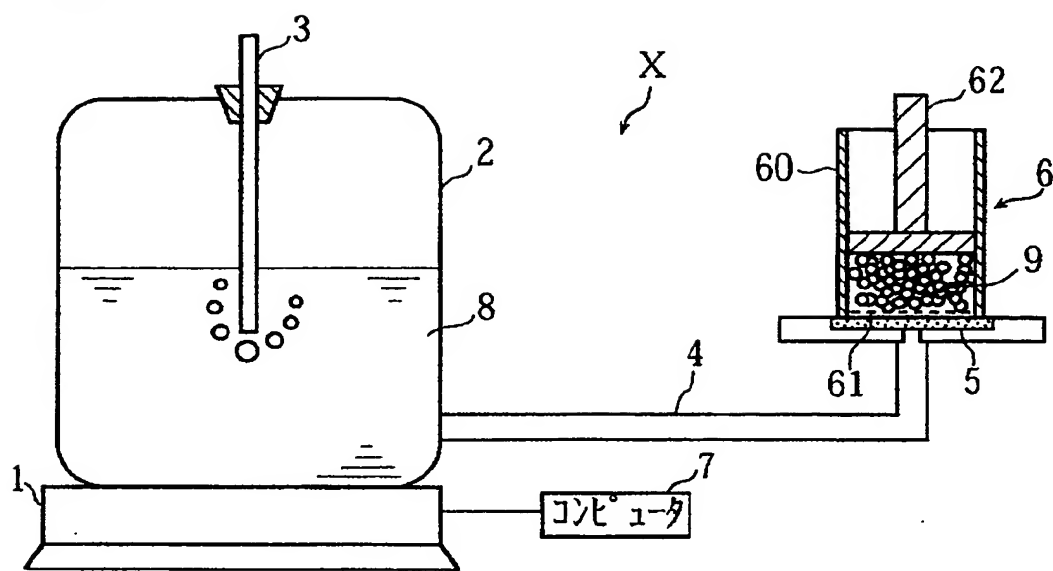
産業上の利用可能性

[0082] 本発明の吸水性樹脂の製造方法によって得られた吸水性樹脂は、例えば、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどの衛生材料、特に紙おむつに好適に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてリン化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。
- [2] リン化合物が、亜リン酸化合物、リン酸化合物および次亜リン酸化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [3] リン化合物の量が、リン化合物を添加して重合反応を行う段階で、当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり0.00001〜0.05モルである請求項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F2/20, 2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-12613 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; examples 1 to 15 & EP 751159 B & US 5652309 A & DE 69610039 T2 & CN 1146997 A	1-3
X	JP 11-130968 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; examples 1 to 9 (Family: none)	1-3
A	JP 9-143210 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January, 2005 (27.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-116511 A (Elf Atochem S.A.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims & EP 644211 B & FR 2710342 A & US 5563218 A & TW 300229 A & CN 1102832 A & DE 69405839 T2 & SG 52726 A	1-3
A	JP 5-17509 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims & EP 522570 B & US 5548047 A & TW 242152 A & DE 69219223 T2 & KR 204464 B	1-3
A	JP 2-255804 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 16 October, 1990 (16.10.90), Claims & EP 372981 B & US 6335406 B	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 F 2/20, 2/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 F 2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-12613 A(三菱化学株式会社)1997. 01. 14 特許請求の範囲及び実施例1-15&EP 751159 B&US 5652309 A&DE 696 10039 T2&CN 1146997 A	1-3
X	JP 11-130968 A(三菱化学株式会社)1999. 05. 18 特許請求の範囲及び実施例1-9(ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-143210 A(住友精化株式会社)1997. 06. 03 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-116511 A(エルフ アトケム ソシエテ アノニム)1995.05.09 特許請求の範囲&EP 644211 B&FR 2710342 A&US 5563218 A&TW 300229 A&CN 1102832 A&DE 69405839 T2&SG 52726 A	1-3
A	JP 5-17509 A(三菱油化株式会社)1993.01.26 特許請求の範囲&EP 522570 B&US 5548047 A&TW 242152 A&DE 69219223 T2&KR 204464 B	1-3
A	JP 2-255804 A(日本触媒化学株式会社)1990.10.16 特許請求の範囲&EP 372981 B&US 6335406 B	1-3

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.